

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-176985**

(43)Date of publication of application : **08.07.1997**

(51)Int.Cl.

D21H 17/67

(21)Application number : **07-340842**

(71)Applicant : **NIPPON PAPER IND CO LTD**

(22)Date of filing : **27.12.1995**

(72)Inventor : **NAITO TSUTOMU
YASUHARA KOICHI
OCHI TAKASHI**

(54) PRODUCTION OF FILLER ADDED PAPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method producing a filter added paper having a high opacity a white paper and a high after-printing opacity while maintaining strength thereof.

SOLUTION: This method producing a filler added paper is to make a paper by adding a hydrated silicic acid slurry to a raw material of paper containing a pulp, a sedimentary calcium carbonate, a heavy-type calcium carbonate or their mixture. In this case, the hydrated silicic acid satisfied the following particle characteristics of (A) to (C):(A) 250-350ml/100g oil absorbing amount; (B) 4.6-6.0cc/g total pore volume and a mean pore radius is in the range of 200-400 μ m; and (C) a mean particle diameter is in any of the ranges of 3.0-15 μ m measured by a laser method, 2.0-4.0 μ m measured by a Coulter method and 0.5-3.5 μ m measured by a centrifugal sedimentation method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2960002

[Date of registration] 30.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2960002号

(45) 発行日 平成11年(1999)10月6日

(24) 登録日 平成11年(1999)7月30日

(51) Int.Cl.⁶

D 2 1 H 17/68
21/26

識別記号

F I

D 2 1 H 17/68
21/26

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-340842

(22) 出願日 平成7年(1995)12月27日

(65) 公開番号 特開平9-176985

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日
審査請求日 平成9年(1997)10月16日

(73) 特許権者 000183484

日本製紙株式会社
東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 内藤 勉
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製
紙株式会社 中央研究所内

(72) 発明者 安原 紘一
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製
紙株式会社 中央研究所内

(72) 発明者 越智 隆
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製
紙株式会社 中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

審査官 真々田 忠博

(56) 参考文献 特開 平8-91820 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 填料内添紙の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パルプと、沈降性炭酸カルシウム若しくは重質炭酸カルシウム又はそれらの混合物とを含む紙料に、水和珪酸スラリーを添加して抄造することによる填料内添紙の製造方法において、水和珪酸が下記のA～C:

A. 吸油量が250～350ml/100gであり、
B. 全細孔容積が4.0～6.0cc/gで、平均細孔半径が200～400オングストロームの範囲であり、
C. 平均粒子径がレーザー法による測定値で3.0～10.5μm、コールター法による測定値で2.0～4.0μm、遠心沈降法による測定値で0.5～3.5μmのいずれかの範囲にある、
の粒子特性を満足することを特徴とする前記填料内添紙の製造方法。

2

【請求項2】 前記水和珪酸スラリーがカチオン性高分子電解質との混合物のスラリーである請求項1に記載の填料内添紙の製造方法。

【請求項3】 前記沈降性炭酸カルシウム若しくは重質炭酸カルシウム、又はそれらの混合物がパルプに対して0.05～35重量%、前記水和珪酸がパルプに対して0.05～25重量%添加されることを特徴とする請求項1又は2に記載の填料内添紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は填料を内添した紙の製造方法に関し、特に高白色で白紙の不透明性のみならず印刷後の不透明性にすぐれ、かつ紙力低下の小さい填料内添紙の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】森林資源保護、ゴミ問題を含む環境負荷軽減の見地から、紙の軽量化が必要とされている。軽量化により同じ情報量を伝達するのに必要な木材繊維の重量が減り、同様に廃棄物量も減るからである。特に新聞用紙では世界的に見ても坪量が 50 g/m^2 から43、一部では40以下に移行している。このような軽量化に際しては紙の光学的性質、特に不透明性及び印刷後不透明性が劣化し、いわゆる「裏抜け」が問題となる。この問題は、新聞用紙のみならず、一般の軽量印刷用紙でも同様であるが、これらの紙では軽量化により嵩（厚さ）が減ることも大きい問題となる。従来これらの問題に対しては、ホワイカーボンと称される水和珪酸や焼成クレーなどを利用してきた。内添用の水和珪酸は1次粒子径が約 $0.01\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ で、通常高次に凝集しコールターカウンター測定時 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の粒子径を有す多孔質の填料であり、吸油性にすぐれるので油性印刷インキの浸透により引き起こされる裏抜けの防止に効果がある。しかし、粒子径が比較的大きいので、入射光を散乱する能力が低い。すなわち、印刷後の不透明性を維持する能力はあるが、白紙の不透明性を向上する能力は小さい。一方、二酸化チタンに代表される、他の製紙用内添填料は粒子径が小さく、光を散乱する能力は高いものの印刷インキの浸透を抑える能力は低い。通常、新聞用紙などの印刷用紙には、これらの填料を単独、若しくは組合わせて要求品質を満たすよう使用する。また、一般に無機質の填料は比重がセルロース繊維の見掛け比重より大きいので、紙中の填料含有率が高くなるほど、紙の密度は増加し、嵩は減少する。前述のホワイカーボンや同種の水和珪酸塩、特殊な沈降性炭酸カルシウムは、多孔質であるので、紙中の填料含有率が高くなるほど、嵩は増加する。沈降性炭酸カルシウムあるいは微粒重質炭酸カルシウムは中性あるいはアルカリ性域での抄紙が必要条件であるが、リサイクル性や保存性が優れるという利点があり、紙の不透明度は高配合すれば、白色度や不透明度を改善する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前述のような極度の軽量化の場合には、従来の填料の如何なる組合せによっても、白紙の不透明性と印刷後不透明性を両立することはできない。また、ホワイカーボンなどの填料は粒子径が大きいので繊維間結合を著しく阻害する結果、強度低下が起きる。また、炭酸カルシウムは結晶であり、吸油性が少ないため、裏抜け防止効果は少ないので、裏抜け防止の目的で、中性あるいはアルカリ性域での抄紙において上記ホワイカーボンを添加すると、ホワイカーボン中の一部の珪酸がアルカリに溶解して吸油性が著しく低下する。本発明は、細孔容積が大きく、且つ極めて微細粒子性状の水和珪酸が既存の水和珪酸及び水和珪酸塩より紙の裏抜け防止効果にすぐれる点、及び炭酸カルシウムが高白色性、高不透明性に着目し、こ

れらの填料を添加することにより強度を維持しながら白紙の不透明性と印刷後不透明性が高い紙を製造する方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために用いる水和珪酸は、珪酸ソーダ水溶液を鉍酸により中和して得られる水和珪酸であって、吸油量が $250\sim 350\text{ ml/100 g}$ 、全細孔容積が $4.0\sim 6.0\text{ cc/g}$ で平均細孔半径が $200\sim 400$ オングストロームの範囲にあり、且つ平均粒子径がレーザー法による測定値で $3.0\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 、コールター法による測定値で $2.0\sim 4.0\text{ }\mu\text{m}$ または遠心沈降法による測定値で $0.5\sim 3.5\text{ }\mu\text{m}$ のいずれかの範囲にある粒子特性を有することを構成上の特徴とする。

【0005】本発明に係わる水和珪酸の各特性値は、下記の測定方法により得られた値を用いるものとする。

【0006】（1）吸油量；JIS K5101の方法による

（2）BET法比表面積；粉末状水和珪酸の試料 $0.05\sim 0.1\text{ g}$ を（株）島津製作所製“フローソープ2300S/N型”を用いて 300°C で30分間の脱気条件により測定する。

【0007】（3）全細孔容積；粉末状水和珪酸の試料 0.05 g を真空下で30分脱気した後、水銀を注入し、 $1\sim 1900\text{ bar}$ まで加圧して細孔容積を水銀圧入法（使用機器：カルロエルバ社製、水銀ポロシメータ200型）で測定する。測定圧は細孔半径 75000 オングストロームから 39 オングストロームに相当する。

【0008】（4）平均細孔半径；上記全細孔容積の測定の際に得られた比表面積 S と全細孔容積 V から、半径 $(r) = V/S$ で算出する値で求める。

【0009】（5）粒度分布測定；

（a）レーザー法；水和珪酸の試料スラリーを分散剤ヘキサメタリン酸ソーダ 0.2 重量パーセントを添加した純水中で滴下混合して均一分散体とし、レーザー法粒度測定機〔使用機器：日機装（株）製、“マイクロトラック9220FRA型”を使用〕して粒度測定する。

【0010】（b）コールター法；試料水和珪酸スラリーをヘキサメタリン酸ソーダ 0.2 重量パーセントを含む純水 50 ml に3滴滴下し、3分間超音波分散させた均一分散体をコールターカウンターTA型（コールターエレクトロニクス社製）を用いて粒度測定する。

【0011】（e）遠心沈降法；試料水和珪酸スラリーをヘキサメタリン酸ソーダ 0.2 重量パーセントを含む純水液に滴下して測定可能濃度として測定する（使用機器：セイシン企業社製“ミクロン・フォトサイザーSKN-1000型”を使用）。粒子径 1 ml 以下の部分は遠心により、また 1 ml 以上の部分は重力沈降により測定する。

【0012】本発明に係る微細水和珪酸の粒子性状は、

第1に全細孔容積が4.0~6.0cc/gで平均細孔半径が200~400オングストロームの範囲にある点に特徴づけられる。この全細孔容積は、従来の反応終了スラリーを湿式粉碎する方法で得られる水和珪酸が概ね4cc/g以下であるのに比べて高水準に位置しており、多孔質組織となっている。このため、紙の填料として使用した場合に効率よくインキ液を吸収するため有効に機能する。この全細孔容積は、4.0cc/g未満であると吸収能力が不足して裏抜け防止効果が効果的に付与されず、また6.0cc/gを越えると他の特性を損なう結果を招く。

【0013】この全細孔容積は、組織内に分布するボアの細孔半径にも関係するが、実用上は細孔半径が100オングストローム未満の微細孔には常に吸着平衡水が充填しているため吸着に機能せず、また104オングストロームを越えて吸着力が弱体化して吸着能に寄与しなくなる。全細孔容積が4.0~6.0cc/gの範囲にある本発明の水和珪酸は、平均細孔半径が概ね100~400オングストローム（細孔容積50%の中心細孔半径は1500~3500オングストローム）の範囲にあり、従来の水和珪酸に比べて吸着性に優れる範囲に位置している。このため、紙の填料に限らず、後記のように種々の用途に好適なものとなる。

【0014】本発明に係わる微細水和珪酸の第2の粒子性状的な要件は、微細水和珪酸の平均粒子径が、レーザー法による測定値で3.0~15 μ m、コールター法による測定値で2.0~4.0 μ mまたは遠心沈降法による測定値で0.5~3.5 μ mのいずれかの範囲にある点である。水和珪酸の粒子径は、レーザー法、コールター法および遠心沈降法によって異なった測定値を示すが、これは珪酸粒子が多孔質で強く水和しているためと考えられる。

【0015】上記したように、本発明に係る水和珪酸は従来のものに比べて微細粒子であるところに特徴があり、遠心沈降法で測定した場合に特に小さい値をとる傾向を示す。また、レーザー法による測定において比較的大きい値となるのは、1 μ m以下の粒子が透明化して検出されない傾向となるためであり、比較的大きな二次粒子の粒径を評価するものとして意義がある。更に、本発明に係る水和珪酸は上記した粒子特性と相俟って吸油量が250~350ml/100gの範囲にあることも特徴として挙げられ、これは従来のものよりも比較的大きい値をとるものである。この特性もまた紙の填料として好ましい特性の1つである。

【0016】

【発明の実施の形態】上記の粒子性状を備える水和珪酸は、珪酸ソーダ水溶液に鉍酸を添加して中和反応により水和珪酸を製造する方法において、シリカ濃度がSiO₂として6~10重量パーセントの珪酸ソーダに中和当量の30~50%に相当する量の鉍酸を70℃以上で反

応系の沸点以下の温度において添加した後、熟成時間内に強力剪断力に基づく徹底的な湿式粉碎処理を施す第1工程、次いで前工程の温度以上の温度において実質的な残量の鉍酸を添加し、熟成してほぼ全量のシリカを析出させる第2工程、更に鉍酸を添加してスラリーのpHを5~3の範囲に調整する第3工程とからなるプロセスによって製造される。

【0017】第1工程は、珪酸ソーダ水溶液を濃度調節して加熱し、第1段の鉍酸を添加して湿式粉碎と熟成を行う工程である。珪酸ソーダ溶液は、SiO₂/Ma₂Oのモル比が2.9~3.4であることが好ましく、またシリカ濃度は6~10重量パーセントの範囲に設定する必要がある。シリカ濃度が10重量パーセントを越えると第1工程中の粘度上昇時に均一な攪拌ができなくなって粒子特性のよいシリカが得られなくなり、6重量パーセントを下回るような低濃度では生産効率が悪くなる。濃度調節した珪酸ソーダ溶液は、70℃から溶液の沸点以下の温度域に加熱する。温度が70℃未満では、シリカの析出速度が遅くなって第1段の反応完結に長時間を要するようになる。

【0018】中和反応に供する鉍酸としては、硫酸を使用することが好ましい。硫酸の濃度は特に限定されてないが、余り薄いと反応系が薄くなって容量が大きくなりすぎるので工業的でない。高濃度の98%硫酸は、添加位置で十分な混合が行える場合には、発熱量が大きくエネルギー的に有利に使用し得る。第1工程における鉍酸の添加量は、珪酸ソーダの中和当量の35~50%に相当する量の範囲に設定する。この添加量範囲は水和珪酸の構造的性に関わるもので、35%未満であっても50%を越えても析出するシリカの高構造的性が損なわれて紙の填料とした際に裏抜け防止効果および歩留りが低下する。添加に要する時間は5~20分の比較的短時間が良好で、シリカの析出前に添加を完了させることが好ましい。また、温度およびシリカ濃度が高く、鉍酸添加量が多いほど短時間内にシリカを析出するので、それらの条件に合わせて添加速度を調整することが望ましい。5分以内の添加は、均一な反応系の構成が不十分になる。

【0019】第1工程で特に重要な操作要件は、上記の反応条件に加えて、鉍酸の添加後に速やかに強力剪断力に基づく徹底的な湿式粉碎を施すことである。該湿式粉碎は、鉍酸の添加後のシリカが析出した後からでも粉碎効果はあるが、シリカの析出が始まるか、もしくはその直前から開始することが好ましい。発明者らの研究では析出当初から粉碎することが効果的であることが認められた。したがって、粉碎は鉍酸の添加後に行う熟成処理と同時に進行することになる。従来技術におけるこの工程段階は成熟操作と呼ばれ、加熱下の通常攪拌操作を所定時間継続してシリカの析出を促進するためにのみ当てられていたが、本発明では熟成の進行と同時に湿式粉碎を徹底して行うことにより反応系が極めて均一化された

状態になり、且つ粉碎効率が著しく向上して好ましい粒子が生成する。熟成時間は温度により異なるが、80℃では2～3時間、90℃では1～2時間がよい。湿式粉碎は熟成時間内で終了し、第2工程以降は行わない。したがって、この工程における熟成は、部分的中和後に徹底した粉碎処理の間で行われることになる。

【0020】ここで、徹底した湿式粉碎とは強力剪断力を加えることができる粉碎機または分散機を用い、生成するシリカ粒子のアグロメレーションを可及的に防ぐ操作を意味する。このため、使用する粉碎機によっては熟成時間を通じて連続的に繰り返して粉碎処理することが望ましい。この工程で生成するシリカ粒子（分散度）はコールター法による平均粒子径が2.0～1.0μmの範囲にあることが特に好ましい。

【0021】湿式粉碎に用いる粉碎機としては、ボールミル、ロッドミル等の広義のボールミルや、タワーミル、アトライター、セイトリーミル、サンドグラインダー、アニューラミル等の媒体攪拌式粉碎機、コロイドミル、ホモキサー、インラインミル等の高速回転粉碎機などが挙げられる。本発明で析出するシリカ粒子は非常に微細であり、特に第1工程で析出するシリカは粉碎され易いため、前記の粉碎機のほか分散機や乳化機の類で粉碎することもできるから、これらを粉碎機と組み合わせて使用しても差し支えない。

【0022】第2工程は、スラリー温度を80℃から溶液の沸点以下に保持しながら前工程の温度以上の温度において、実質的な残量の鉍酸を第2段として分割添加してほぼ全量のシリカを析出させ、第1工程で析出したシリカ粒子の連結を強化する工程となる。すなわち、この工程の鉍酸による中和率は第1段添加分として中和率が80～95%となるように制御することが好ましく、添加は概ね15～30分かけて行う。添加後は、反応を完結させるため通常の境秤下で暫時熟成を行うことが好ましい。

【0023】第2工程後の最終水和珪酸の粒子径は、驚くべきことに第1工程終了後のそれと実質的に同等となる。このように第2工程において粒子径に変化が生じないことは、第1工程での核形成、粒子成長、粒子凝集、徹底した湿式粉碎による凝集径の制御と第2工程における凝集粒子内の結合強化が円滑に進行して上記の特性を有する高構造の水和珪酸が合成されていることを示すものである。このため、第2工程以降での粉碎処理は行われない。この理由は、折角形成された高構造のシリカ組織を破壊することになるからである。また、第1工程の段階ではスラリー粘度は高いが、第2工程以後はスラリー粘度が1/5程度まで下がるため取扱にも有利となる。

【0024】第3工程は、第2工程に引き続き更に鉍酸を添加して、スラリーのpHを5～3の範囲に調整する工程である。この段階の鉍酸添加は、水和珪酸に包含され

たアルカリ成分が溶出してpHの戻りが生じるうえ、このpH域での変化が大きいことから30～60分程度の時間を掛けて緩徐に行うことが好ましい。したがって、第2工程と第3工程の操作上の相違は、鉍酸の添加速度だけで、その他の条件は実質的に同一である。pHを正確に調節するために低濃度の硫酸を使用するのも良い方法である。なお、ここでの鉍酸の添加は、専ら反応系のpHの調整にあり、反応は前工程で実質的に終了させている関係で、その添加量は通常多くても中和当量の20%、好ましくは5%程度である。操作的には、前工程との関係からみれば間歇を伴った緩やかな添加処理ということになる。

【0025】なお、第3工程で得られた水和珪酸には、副生した硫酸ソーダが混入していることがあるため、濾過、水洗およびリパルプ処理を施すことが好ましい。

【0026】本発明に係わる水和珪酸は上記のように、紙への配合量が少量でも、印刷インクの吸収性が高いため、すぐれた裏抜け防止効果を有する。すなわち紙に配合した場合、印刷後不透明性を向上させる。しかし、白紙の不透明性については、この水和珪酸を少なくとも対パルプ当たり3重量パーセント以上添加しないと、紙の不透明度増加に寄与しない。製紙用填料としての水和珪酸は、他の製紙原料に比較して価格が高く、また高配合時には紙粉の原因となることから、通常、新聞用紙製造時の水和珪酸添加率は2重量パーセント以下である。よって水和珪酸は紙の不透明度増加に殆ど寄与していないことになる。そこで、白紙の不透明性を維持しつつ、且つ印刷後の不透明性を向上させるために、一般的に以下の方法が考えられる。

【0027】（1）不透明度の高いパルプ原料、例えばGPなどを配合するか、又は叩解度を調整する。

【0028】（2）紙の光散乱係数を増加するために、坪量を増加するか、又は湿圧の調整、薬品などにより繊維間結合を減少させる。

【0029】（3）紙の光吸収係数を増加させるために、着色した白色度の低い原料を用いるか、又は紙を着色する。

【0030】（4）紙の光散乱係数を増加するために、光散乱係数の高い填料を配合する。

【0031】（1）から（3）の方法は紙の不透明を改善するためには有効ではあるが、紙の性質が大きく変化する可能性が有る。（4）の方法は、最も簡便な方法であるが、光散乱係数の高い填料は、無機、有機物質に限らず高価であるので、一般の新聞用紙などの印刷用紙に用いることは、製品の価格を高騰させる原因となり、社会倫理上好ましくない。そこで、鋭意検討した結果、炭酸カルシウムなどの安価な填料と本発明の水和珪酸を組合わせて、紙の印刷後不透明性と白紙不透明性の両方を向上させる方法を考案した。まず、本発明に関する水和珪酸を水中で分散し、硫酸バンドあるいはカチオン性高分

子電解質凝集剤により予め凝集させる。カチオン性高分子凝集剤としては、カチオン性ポリアクリルアミド誘導体、カチオン性澱粉などがあげられる。この時、強固に凝集させることは地合を悪化させるので不透明度向上には逆効果となる。すなわち、この場合のカチオン性高分子電解質凝集剤は補助的な役割であって、抄紙工程で白水等にカチオン化物質が存在して水和珪酸が凝集する場合にはこれらの凝集剤は少量の使用で良い。また、既にカチオンが多く存在する場合には、ノニオンまたはアニオン性分散剤の使用も考えられる。通常の抄紙工程ではこの段階で攪拌機やポンプなどにより水力学的剪断力が加わるので、この段階では見掛け上、凝集は起こっていないが、前述の静的粒子径分布測定では、レーザー法による測定値で $3.5 \sim 18 \mu\text{m}$ の範囲になるように凝集させることが好ましい。この分散後、紙料に添加し抄造をおこなう。この紙料には、上記水和珪酸以外の汎用の填料が予めパルプ、薬品等と混合されている。例えば、填料として沈降性軽質炭酸カルシウムや重質炭酸カルシウムのいずれか、あるいはこれらの混合物である。填料として更に、タルク、クレー、カオリンなどのいずれか、あるいはこれらの混合物を添加しても良い。パルプとしてメカニカルパルプ、ケミカルパルプのいずれか、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。添加薬品として硫酸バンド、歩留まり向上剤、紙力増強剤、サイズ剤のいずれか、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。通常このような系で、パルプと填料を同時に混合して抄紙すると、物理的な濾過作用と界面化学的な相互作用により、不均一なミリメートルスケールのフロックが生成し、これが不透明度低下の原因となる。本発明では、本発明に係わる水和珪酸を、印刷後不透明性向上剤としてのみならず、フロックの微視的な分散剤として働かせようとするものである。元来、この種の処理にはアニオン性高分子分散剤を用いてきたが、この薬剤には不透明度を向上させる能力はない。地合を悪化させない程度の分散には微細な水和珪酸を用いることによりタルク、カオリンなどの粗大填料の間に光散乱に有効な空隙を形成させる。またパルプや微細繊維の間に介在して同様な効果を呈する。当然、繊維間に水和珪酸が介在しすぎると繊維間結合を阻害することになり、紙の強度が低下するが、通常の添加率である炭酸カルシウム5重量パーセント以下では問題はない。この強度低下は、配合パルプの変更や紙力増強剤の使用などにより、防止することができるので、水和珪酸添加率が25重量パーセント以下であれば実用的には抄造可能である。印刷不透明度及び白紙不透明度の改善効果を得るためには、水和珪酸および炭酸カルシウムのそれぞれ0.05重量パーセント以上の添加が必要である。併用する填料として焼成クレー、焼成カオリン、二酸化チタンの高不透明で高価の填料でも良いが、本発明では炭酸カルシウム、更にはタルクやカオリンなどの低価格の填料でも上記のメカニズ

ムにより不透明度向上効果が期待できる。

【0032】本発明に係る水和珪酸は、全細孔容積が $4.0 \sim 6.0 \text{ cc/g}$ で平均細孔半径が $200 \sim 400$ オングストロームの範囲にある高水準の多孔組織を有しながら、平均粒子径がレーザー法による測定値で $3.0 \sim 15 \mu\text{m}$ 、コールター法による測定値で $2.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ または遠心沈降法による測定値で $0.5 \sim 3.5 \mu\text{m}$ のいずれかの微細範囲にあり、特に紙の填料として適用した際に軽量化と優れた裏抜け防止効果を発揮し、高い填料歩留りを示す。したがって、多くの場合、比表面積についてみると $100 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、吸油量が $250 \sim 350 \text{ ml}/100 \text{ g}$ と比較的高い値を示す特有の粒子特性を有している。更に本発明に係る水和珪酸を予めカチオン性高分子電解質凝集剤により凝集させ、他の填料、主として炭酸カルシウムとパルプを分散した後に添加することにより、印刷後不透明度のみならず白紙不透明度の高い紙が製造可能である。

【0033】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。なお、水和珪酸の特性測定には、全細孔容積はカルロエルバ社製の水銀ポロシメーター2000型、レーザー法平均粒子径は日機装社製のマイクロトラック9220FRA型、コールター法平均粒子径はコールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターTAII型、遠心沈降法平均粒子径はセイシン企業者製のマイクロフォトサイザーSKN-1000をそれぞれ使用し、紙の裏抜け防止効果および填料歩留りの測定は、次の方法によった。

【0034】紙の裏抜け防止効果の測定；熊谷理機工業（株）製の配向性抄紙機により、抄紙原料としてNBK P：TMP：GP：DIP=20：30：20：30の混合比率（重量）のパルプスラリーを用い、各実施例において得られた填料スラリーを填料として、坪量 $40 \text{ g}/\text{m}^2$ 、紙中灰分1～4重量パーセントとなるように抄造して、プレスにより脱水後、シリンダードライヤーにて乾燥し、シートサンプルを作製した。このシートサンプルにキーレスオフセット用新聞インキ〔東洋インキ（株）New King VANTEAN墨〕を用いて片面印刷を施した。20℃、65%RHの雰囲気にて24時間放置後、マクベス反射濃度計で、印刷した裏面の反射率を測定し、次式により裏抜け値（印刷後不透明度）を算出した。

【0035】裏抜け値＝（印刷裏面の反射率／未印刷の裏面の反射率）×100（％）

比較例1の填料スラリーを添加して作製したシートサンプルの裏抜け値を基準とし、その値から上昇値を裏抜け防止効果とした。

【0036】填料歩留りの測定；JIS P8128により測定した紙中の灰分を、シート抄造時に加えた填料

スラリーの添加率で除して算出した。

【0037】不透明度の測定はJIS-P8138に従い、熊谷理機(株)製ハンター反射率計によって測定した。

【0038】引張り強さの測定はJIS-P8113に従い、東洋精機(株)製引張り試験機によって測定した。

【0039】灰分の測定は、JIS-P8128に従い、灰化温度は525℃とした。

【0040】水和珪酸スラリーの製造例

反応容器中で市販の3号珪酸ソーダ($\text{SiO}_2:20.2\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O}:9.5\%$)を水で希釈し、 SiO_2 として6.7重量パーセントの希釈珪酸ソーダ溶液を調製した。まず第1工程として、この珪酸ソーダ溶液を90℃に加熱したのち、中和当量の40%に相当する量の硫酸(濃度95重量パーセント)を粗大ゲルが発生しない十分な強撹拌下に7分間で添加した。硫酸添加後の液は透明で固形物の発生は認められなかった。添加終了後、得られた部分中和液を高速回転粉碎機型のミキサーに移した。この移液中に、多量のシリカが析出しスラリー状になった。粉碎処理を2分間行った。粉碎後スラリーを元の反応容器に戻し、温度を90℃に再加熱して撹拌下に2時間保持し、熟成を行った。熟成終了後のスラリーを微量採取し、コールター法により粒子径を測定した。

【0041】次いで第2工程として、スラリー温度を95℃に昇温し、第1工程と同濃度の硫酸を15分かけて中和当量の85%まで添加し、15分間熟成した。

【0042】引き続き第3工程として、熟成後のスラリーに1N硫酸を30分かけて添加し、スラリーpHを4.5に調節した。

【0043】第3工程終了後のスラリーを濾過、水洗し、純水にリバルブした水和珪酸の10重量パーセント濃度スラリーを回収した。得られたスラリーを濾過、乾燥して全細孔容積を、平均細孔半径、BET比表面積および吸油量を測定した。その結果を適用した変動条件と対比させて表1に示した。

【0044】実施例1

得られた水和珪酸スラリーにつきカチオン性高分子電解質0.5重量パーセント添加し、実験用撹拌機で300rpmにて適度な凝集状態を保持するようにした。別にパルプスラリーに対絶乾パルプ当たり0.3重量パーセントのカチオン化澱粉を添加・混合し、次に対パルプ当たり2重量パーセントの沈降性炭酸カルシウム(平均粒子径1.0 μm)を添加・混合し、続いてカチオン性高分子電解質凝集剤(アライドコロイド社パーコル)を対パルプ0.05重量パーセント添加し、更にベントナイトを対パルプ0.1重量パーセント添加・分散させておく。抄紙直前に、総灰分3重量パーセントになるようカチオン性高分子電解質入り水和珪酸スラリーをこの紙料に添加し、シートを作製した。このシートの裏抜け値お

よび不透明度を測定し、表1に示した。

【0045】実施例2

実施例1においてベントナイトを無配合とし、それ以外は、同一条件でシートを作製した。得られたシートにつき、実施例1と同様に物性を測定評価し、結果を表1に併載した。

【0046】実施例3

実施例1において沈降性炭酸カルシウムに替え、重質炭酸カルシウム(平均粒子径5.0 μm)とし、それ以外は、同一条件でシートを作製した。得られたシートにつき、実施例1と同様に物性を測定評価し、結果を表1に併載した。

【0047】実施例4

実施例1において沈降性炭酸カルシウムを対パルプ1重量パーセント、更に中国産タルクを対パルプ1重量パーセント配合し、それ以外は、同一条件でシートを作製した。得られたシートにつき、実施例1と同様に物性を測定評価し、結果を表1に併載した。

【0048】実施例5

実施例1において沈降性炭酸カルシウムを対パルプ1重量パーセント、更に米国ヒューバー社製カオリンを対パルプ1重量パーセント配合し、それ以外は、同一条件でシートを作製した。得られたシートにつき、実施例1と同様に物性を測定評価し、結果を表1に併載した。

【0049】実施例6

実施例1において沈降性炭酸カルシウムの添加量を対パルプ38重量パーセントに変更した。それ以外は、実施例1と同一条件でシートを作製した。得られたシートにつき、実施例1と同様に物性を測定評価し、結果を表1に併載した。

【0050】比較例1

実施例1において前記水和珪酸スラリーの製造例で得られた水和珪酸以外の填料は加えず、紙の紙中填料が2重量パーセントなるように調節し、それ以外は、同一条件でシートを作製した。得られたシートにつき、実施例1と同様に物性を測定評価し、結果を表1に併載した。

【0051】比較例2

実施例1において沈降性炭酸カルシウム及び前記水和珪酸スラリーの製造例で得られた水和珪酸を対パルプ当たりそれぞれ1重量パーセントずつ同時に配合し、それ以外は、同一条件でシートを作製した。得られたシートにつき、実施例1と同様に物性を測定評価し、結果を表2に併載した。

【0052】比較例3

実施例1において前記水和珪酸スラリーの製造例で得られた水和珪酸にカチオン性高分子電解質凝集剤を添加しないで、それ以外は、同一条件でシートを作製した。得られたシートにつき、実施例1と同様に物性を測定評価し、結果を表2に併載した。

【0053】比較例4

前記水和珪酸スラリーの製造例における第1工程の粉碎処理を行わず、それ以外は全て同製造例と同一条件により水和珪酸スラリーを製造した。得られたスラリーにつき、比較例1と同一条件でシートを作製した。得られたシートにつき実施例1と同様に物性を測定評価し、結果を表2に併載した。

【0054】表1および表2の結果から、本発明による全細孔容積および平均粒子径の要件を満たす実施例の水和珪酸は、いずれも基準となる比較例4に比べて裏抜け防止効果に優れることが認められ、また炭酸カルシウムと組み合わせることにより印刷後不透明度のみならず、白紙不透明度、白色度も高くなることが分かる。しかし、実施例6に示されるように炭酸カルシウムの配合量が37重量パーセントを越えると強度低下が著しいので、実用上配合率は35重量パーセント以下にすることが必要である。また、実施例4、5に示されるように炭酸カルシウムと他の填料を組み合わせることも、炭酸カルシウム単独よりは白色度向上効果は劣るものの基準よりは印刷後不透明度、白紙不透明度にすぐれることが認められる。一方、比較例2と実施例1との比較に示されるように本発明に係わる水和珪酸と他の填料とを単に混合することは、不透明度の向上効果が低く、他の填料を混合した後、抄紙直前に水和珪酸を添加することが好ま*

*しいことが認められる。この場合に、比較例1、3に示されるようにカチオン性高分子電解質の添加が有効である。更に、実施例2に示されるように、本発明に係る水和珪酸とカチオン性高分子電解質を併用することにより、従来中性抄紙に用いていたベントナイトを用いることなく、高歩留りで実施例1と同様な性能を達成できる。

【0055】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば印刷後不透明度のみならず白紙の不透明度の高い紙の製造が可能である。したがって、製紙工業に資するところ大であるのみならず、この方法を用いれば填料成分で印刷後不透明度のみならず白紙の不透明度を維持しつつ、木材資源であるパルプを減らすことが可能であり、結果として森林資源・環境保護に貢献するところ極めて大きい。なお、本発明の水和珪酸を用いた紙の製造方法は新聞用紙のほか、例えば一般上質または中質印刷用紙、下級紙、コーテッド紙の原紙、PPC用紙、フォーム用紙、インキジェット用紙、感熱紙原紙、ノーカーボン紙原紙などの製法にも有用である。

【0056】

【表1】

項目\例No	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
【水和珪酸スラリー製造条件】					
第1段粉碎有無	有り	有り	有り	有り	有り
粉碎機	サンドグライインダー	サンドグライインダー	サンドグライインダー	サンドグライインダー	サンドグライインダー
【シート作製条件】					
パルプと予め混合する填料	沈降性炭酸カルシウム	沈降性炭酸カルシウム	重質炭酸カルシウム	沈降性炭酸カルシウム、タルク	沈降性炭酸カルシウム、カオリン
填料配合率（重量パーセント）	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
水和珪酸凝集剤	カチオン性高分子	カチオン性高分子	カチオン性高分子	カチオン性高分子	カチオン性高分子
ベントナイト添加有無	有り	なし	有り	有り	有り
【粒子特性】					
平均粒子径(μm):	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87
①レーザー法	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67
②コールター法	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
③遠心沈降法	4.41	4.41	4.41	4.41	4.41
全細孔容積(cc/g)	335	335	335	335	335
平均細孔半径(Å)	155	155	155	155	155
吸油量 (ml/100g)	286	286	286	286	286
【シートの性能】					
裏抜け値改善効果*	+4.0	+4.0	+3.5	+3.5	+3.5
白色度改善効果*	+5.0	+5.0	+3.0	+1.5	+1.3
不透明度改善効果*	+3.0	+3.5	+2.8	+2.2	+1.5
引張り強さの変化*	+2.5	0	-5.0	+5.0	+5.0

*パーセント上昇ポイント

【0057】

【表2】

項目\例No	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
〔水和珪酸スリ-製造条件〕					
第1段粉碎有無 粉碎機	有り サンドグラ インダー	有り サンドグラ インダー	有り サンドグラ インダー	有り サンドグラ インダー	なし なし
〔シート作製条件〕					
パルプと予め混合する 填料	沈降性炭酸 カルシウム		水和珪酸、 沈降性炭酸 カルシウム	なし	沈降性炭酸 カルシウム
填料配合率(重量 パーセント)	38	3.0	3.0	3.0	3.0
上記紙料への水和珪酸 添加有無	有り	有り	なし	有り	有り
水和珪酸の凝集剤	カチオン性 高分子	カチオン性 高分子	カチオン性 高分子	なし	カチオン性 高分子
ベントナイト添加 有無	有り	有り	有り	有り	有り
〔粒子特性〕					
平均粒子径(μm);	4.87	4.87	4.87	4.87	31.83
①レーザー法	2.67	2.67	2.67	2.67	5.69
②コールター法	0.8	0.8	0.8	0.8	8.9
③遠心沈降法	4.41	4.41	4.41	4.41	4.83
全細孔容積(cc/g)	335	335	335	335	320
平均細孔半径(A)	155	155	155	155	162
吸油量 (ml/100g)	286	286	286	286	306
〔シートの性能〕					
裏抜け値改善効果*	+5.0	+3.4	+3.0	+3.0	(基準)
白色度改善効果*	+8.0	+2.0	+2.0	+1.5	(基準)
不透明度改善効果*	+10.0	+2.0	+2.0	+1.5	(基準)
引張り強さの変化*	-50.0	+2.0	-9.0	-10.5	(基準)

*パーセント上昇ポイント

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

D21H 17/68, 21/26